

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-010694

(43)Date of publication of application : 13.01.1995

(51)Int.Cl. C30B 29/24

C30B 11/00

C30B 13/00

C30B 27/00

C30B 27/02

// C09K 11/80

H01S 3/16

(21)Application number : 05-177456 (71)Applicant : NATL INST FOR RES IN
INORG MATER

(22)Date of filing : 24.06.1993 (72)Inventor : MIYAZAWA YASUTO
SEKIDA MASAMI
MORITA SHOJI
SEKIWA HIDEYUKI

(54) TERBIUM ALUMINATE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a technique for producing a new luminous material containing terbium as a matrix-constituting element and highly efficiently exhibiting a strong luminescence even at room temperature.

CONSTITUTION: A method for producing the single crystal and polycrystal of terbium aluminate expressed by a general formula: $Tb_{1-x}Al_{1+x}O_3$ ($-0.5 \leq x \leq 0.5$) containing at least terbium, aluminum and oxygen is characterized by growing the crystals in the atmosphere of a reducing gas or neutral gas as a growing atmosphere. The terbium site may partially be replaced by a IIIa group element, and the aluminum site may partially be replaced by a IIIb group element. Since the contamination of tetravalent terbium is prevented, the colorless and transparent single crystal and polycrystal exhibiting a yellowish green or green luminescence generating no crack and having a high quality is produced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.06.1993

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2090599

[Date of registration] 18.09.1996

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

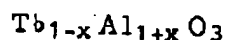
JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] At least, a terbium, aluminum, and oxygen are included and it is a general formula [**** 1**].



The manufacturing method of the single crystal of the terbium aluminates characterized by raising using a reducibility gas ambient atmosphere or an inert gas ambient atmosphere as a training ambient atmosphere in the manufacturing method of the single crystal of the terbium aluminates expressed with ($-0.5 \leq x \leq 0.5$ [however,]), and polycrystal, and polycrystal.

[Claim 2] The approach according to claim 1 using the crucible of construction material which has reducibility, such as graphite.

[Claim 3] The approach according to claim 1 or 2 an IIIa group element permutes a terbium site in part.

[Claim 4] The approach according to claim 1, 2, or 3 an IIIb group element permutes an aluminum site in part.

[Claim 5] At least, a terbium, aluminum, and oxygen are included and it is a

general formula **[** 2]**.



The single crystal and polycrystal of terbium aluminates which have the presentation expressed with $(-0.5 \leq x \leq 0.5)$ [however,]), and are characterized by being what presents green or yellow-green luminescence also in a room temperature in a visible wavelength region.

[Claim 6] At least, a terbium, aluminum, and oxygen are included and it is a general formula **[** 3]**.



The single crystal and polycrystal of terbium aluminates which have the presentation expressed with $(-0.5 \leq x \leq 0.5)$ [however,]), and are characterized by being what does not have absorption other than the absorption to 5D4 multiplet of a terbium from 7F6 multiplet in a visible wavelength region.

[Claim 7] The single crystal and polycrystal of the terbium aluminates according to claim 6 which permute a terbium site in part by the IIIa group element.

[Claim 8] The single crystal and polycrystal of the terbium aluminates according to claim 6 or 7 which permute an aluminum site in part by the IIIb group element.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is used as luminescent material, such as a laser ingredient and a fluophor, about the manufacturing technology of the single crystal of terbium aluminates, and polycrystal.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, luminescent material has mainly been optically realized by the inactive parent by carrying out minute amount addition of the optical-activity element. As a luminescent material which contains an optical-activity element as a parent configuration element, the PENTA phosphate (for example, NdP 5O14) invented in the 1970s is well-known. However, since this matter group is manufactured by the polymerization of phosphoric acid, it has many faults, such as damaging a synthetic furnace remarkably.

[0003] On the other hand, although Tb3aluminum 5O12, TbAl3 B4 O12, etc. are reported as a compound which uses a terbium as a configuration element by the flux growth which is mainly concerned with lead fluoride, the report that disappearing thoroughly was known for liquid nitrogen temperature (77 absolute temperature) also for the luminescence by all presenting brown or black, furthermore light was emitted at the room temperature does not exist.

[0004] This originates in valence control of terbium ion being difficult in flux growth. That is, industrially, since a terbium is supplied in the form of Tb 4O7, it contains the trivalent and tetravalent terbium in 1:1 as starting material for composition. Therefore, it was impossible to remove the tetravalent terbium considered to absorb the energy of luminescence with flux growth or to have returned and to have made it trivalent.

[0005] This invention solves the trouble of the above-mentioned conventional

technique, is the ingredient which contains a terbium as a parent configuration element, and aims at offering the manufacturing technology of a new luminescent material in which strong luminescence is shown also in a more efficient room temperature.

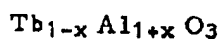
[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention persons found out that TbAlO₃ had a good property as luminescent material, such as a laser ingredient and a fluorescent substance, as a result of repeating research wholeheartedly that the above-mentioned object should be attained. It studied that it was deterministically important as the process that it is a reducing atmosphere as conditions for single crystal growth and polycrystal composition. That is, by considering as a reducing atmosphere, mixing of a tetravalent terbium was prevented and it found out that luminescence yellow-green [transparent and colorless and] or green is observed and that a reducing atmosphere had the effectiveness which prevents the crack of the crystal by the distortion at the time of single crystal growth.

[0007]

[Function] This invention is explained further below at a detail.

[0008] Like the above-mentioned, at least, the ingredient concerning this invention contains a terbium, aluminum, and oxygen, and is a general formula [** 4].

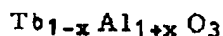


It consists of the single crystal and polycrystal of a presentation which have ($-0.5 \leq x \leq 0.5$ [however,]). Since a lattice constant is controllable by changing x values in this range, the hue of luminescence is controllable. On the other hand, since other phases deposit in a crystal if this range is exceeded, it is not desirable.

[0009] In the above-mentioned general formula, an IIIa group element can permute a terbium site in part, or an IIIb group element can permute an aluminum site in part.

[0010] Hereafter, it explains taking the case of the presentation ($x = 0$) of TbAlO_3 . For example, a luminescence life is controllable if a part of Tb is replaced by La of an IIIa group element. If the concentration of the optical-activity ion added in luminescent material is generally increased -- luminescence reinforcement -- an addition -- it is not proportional -- becoming -- just -- being alike -- while stopping emitting light, it is known that a luminescence life will become short (concentration quenching). However, although it becomes the case of the conventional fluorescent substance, and the thing which was similar with the chemical formula about the semantics of a permutation, it emphasizes that the semantics which it has completely differs.

[0011] That is, a chemical formula is [Formula 5] when the case where an yttrium permutes is taken for an example.



With the conventional technique, although expressed, in order to lengthen the luminescence life of the optical activity compound TbAlO_3 by this invention to being in adding Tb as an optical activity element to the inactive compound YAlO_3 optically, IIIa elements, such as an yttrium, a lanthanum, and a gadolinium, are added and the operation and semantics differ from the conventional technique fundamentally. Since, as for a trivalent terbium, the energy-level configuration is similar to neodymium and luminescence wavelength is in a visible wavelength region (about 530-550nm), it is possible to form visible solid-state four-level laser. Since many absorption exists in a wavelength region 400nm or less compared with neodymium, while it is advantageous also to absorption of excitation energy, such as a xenon lamp, since the absorption from a ground state is well in agreement in the oscillation line of a 488nm Ar ion laser, it has conditions advantageous also to continuous oscillation.

[0012] On the other hand, although it generally has the inclination for a luminescence life to be long, as a fluorescent substance ingredient since rare earth ion is partial allowed transition, a terbium is especially as long as about two

to 5 ms extent with the fluorescence ingredient of several% of addition. However, as the below-mentioned example shows, when a cerium permutes a terbium 10%, a luminescence life is shortened remarkably and there is effectiveness that remarkable lowering is not seen in the luminescence reinforcement.

[0013] As mentioned above, the terbium aluminates concerning this invention are matter which has the property which was extremely excellent as luminescent material, such as a laser ingredient and a fluorescent substance.

[0014] The single crystal and polycrystal of these terbium aluminates are manufactured in the single crystal and the polycrystal raising methods of ** which were learned well, such as approaches other than flux growth, for example, the Czochralski method etc., by raising using a reducibility gas ambient atmosphere or an inert gas ambient atmosphere as an ambient atmosphere.

[0015] As a reducibility gas ambient atmosphere, the mixed gas which mixed hydrogen or a carbon monoxide in inert gas, such as hydrogen, a carbon monoxide or nitrogen, and an argon, is mentioned. Moreover, inert gas, such as nitrogen and an argon, is mentioned as an inert gas ambient atmosphere. The reducibility gas ambient atmosphere is more desirable. The ambient atmosphere which gave a certain extent reducibility to inert gas is also possible.

[0016] In addition, it is desirable to use the thing of the construction material in which crucible also has reducibility, such as graphite.

[0017] The example of this invention is shown below.

[0018]

[Example 1]

[0019] TbAlO_3 single crystal was raised with the Czochralski method. Raising temperature is about 1900 degrees C.

[0020] An absorption spectrum shows the effectiveness of various raising ambient atmospheres to drawing 1.

[0021] Although inert atm. (annealed) annealed the crystal in atmospheric air, it is an absorption spectrum, the spectrum indicated to be inert atm. (as grown) is an absorption spectrum of the crystal pulled up by the inert atmosphere among

drawing 1 , and re-duced atm is the absorption spectrum of the crystal pulled up by the reducing atmosphere (inside of the mixed-gas air current of 20% hydrogen and 80% nitrogen).

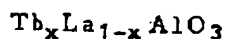
[0022] About 1900 degrees C, for a certain reason, although raising temperature has the extent reducibility which is also among an inert gas ambient atmosphere, it is not enough. Therefore, absorption large near 450nm was seen, and by annealing, this absorption turned into a (inert atm. (anneald) spectrum) and strong band absorption, and has appeared. It is thought that this peak is based on a tetravalent terbium.

[0023] On the other hand, by the spectrum of reduced atm, it turns out that it does not have absorption near 480nm other than the absorption to 5D4 multiplet of a terbium from 7F6 multiplet. Therefore, dramatically, transparency is good and serves as a transparent and colorless crystal as a matter of fact. The emission spectrum of this reduced atm crystal is shown in drawing 2 .

[0024]

[Example 2]

[0025] It is [Formula 6] by the Czochralski method.



Polycrystal was raised. Change of the luminescence life of the sintered compact is shown in drawing 3 . The above-mentioned concentration-quenching phenomenon is seen and the luminescence life is short from drawing with 125 microseconds to being 2.07 mses $x= 1.0$ by $x= 0.1$. However, since luminescence reinforcement generally also becomes weak as it thins with La, choosing according to the application to be used is possible.

[0026]

[Example 3]

[0027] In the example 1, the single crystal which permuted 10% of a terbium with the cerium was raised. The decay curve of the luminescence is shown in drawing 4 . Since a certain energy transfer phenomenon has happened between terbium

ion, it has been no longer a simple exponential decay, but when time amount which becomes the reinforcement of $1/e$ of early age strength is made into a luminescence life, in TbAlO₃ single crystal, it turns out to being 180 microseconds that this cerium permutation is effective as a cathode line fluorescent substance which is 45 microseconds and is scanned with the single crystal of a cerium permutation 10% at high speed.

[0028]

[Example 4]

[0029] This example is an example of single crystal growth by the floating zone melting method (FZ method). The equipment used for training is an infrared image furnace which has the reflecting mirror which gold-plated at the inner surface. The halogen lamp of 5kW of maximum output was used for the light source.

[0030] The raw material rod was adjusted in the following ways. The oxidization terbium Tb₄O₇ (purity of 5Ns) and the aluminum oxide (purity of 5Ns) were used as a start raw material. After measuring loss on ignition beforehand, weighing capacity of both the powder was carried out so that it might be set to Tb:aluminum=1:1 by the atomic ratio, ethanol was added, and it mixed by the ball mill method for 24 hours. Next, after casting about 10g of mixed powder which separated ethanol and was dried in the shape of a rod, the cold isostatic press was carried out by the pressure of 4000kg/cm². The configuration after a press was about 60mm in the diameter of about 6mm, and die length. Then, this molding object was put into the container made from graphite, and it calcinated within the electric furnace. Baking conditions were made into about 150 degrees C \pm 2% of ambient atmospheres N rising-and-falling-temperature rate per hour for H₂, the retention temperature of 1600 degrees C, and holding-time 20 hours. Although the molding object before baking was light *****, after baking changed white. The configuration after baking was about 50mm in the diameter of about 5mm, and die length.

[0031] Next, crystal training using an infrared image furnace was performed in

the following ways. The loss-in-quantity rod calcinated on the top main shaft was attached. It adjusted to the bottom main shaft so that anchoring, a loss-in-quantity rod, and seed crystal might not carry out eccentricity of the seed crystal (3mmx3mmx15mm) of TbAlO₃ beforehand cut down to c shaft orientations. A quartz tube is arranged around a top main shaft and a bottom main shaft, and it has structure which can control an ambient atmosphere. At this example, H₂ was passed by the flow rate of 2l./m 2+2% of N as a controlled atmosphere.

[0032] Next, after adjusting the head to the focus of a halogen lamp, rotating a raw material rod by per minute 10 revolution, the halogen lamp was turned on and the output was raised gradually. The head of a raw material rod fused with the output of about 3.8kW. Then, seed crystal was gradually raised by the per minute 10 revolution, rotating the reverse sense with a raw material rod, and was joined to ****. After holding for 15 minutes in this condition and checking that **** is stable, a raw material rod and seed crystal were dropped with the speed of per hour 2mm, and the crystal was raised. During training, the output of a halogen lamp was adjusted so that the die length of **** might become fixed. Reducing the output of a halogen lamp gradually, after raising for about 20 hours, the raw material rod was moved up and the raised crystal was separated from ****. Then, the output of a halogen lamp was reduced to zero over about 5 hours, and the crystal was annealed. The obtained crystal was transparent and colorless and the configuration was about 40mm in the diameter of about 4mm, and die length. Moreover, neither air bubbles nor a crack was accepted.

[0033]

[Example 5]

[0034] This example is an example of the single crystal growth by the vertical Bridgman method. The container made from graphite was used for crystal training. They are the structure where the configuration of a container is 50mm in the bore of 45mm, and die length of a body, the bottom has become the taper of 45 degrees of aperture angles, and the head can install 5mmx5mmx10mm seed crystal, and intermediary ****.

[0035] The container was filled up with about 450g of powder mixed by the same approach as an example 4 after installing the seed crystal beforehand cut down in this container at c axis. Then, the graphite container filled up with powder was installed in the electric furnace which uses a mesh-like tungsten as a heating element. Once carrying out evacuation of the inside of a furnace to 10-3Torr, Ar+3%H₂ were introduced as a controlled atmosphere. Then, powder was fused, after energizing and heating to the heating element and adjusting a temperature gradient. Next, it cooled slowly from the seed crystal side, and the crystal was raised. It cooled slowly to the room temperature over one week, and the crystal was taken out. The obtained crystal is transparent and colorless and neither air bubbles nor a crack was accepted.

[0036]

[Effect of the Invention] Since mixing of a tetravalent terbium is prevented according to this invention as explained above, luminescence yellow-green [transparent and colorless and] or green can be presented, and the luminescent material which consists of the single crystal and polycrystal of high quality without a crack can be offered.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the absorption spectrum of TbAlO₃ single crystal obtained in various ambient atmospheres in the example 1.

[Drawing 2] It is drawing showing the emission spectrum of TbAlO₃ single crystal obtained by the reducing atmosphere in the example 1.

[Drawing 3] It is drawing showing change of the luminescence life of the sintered compact of the polycrystal which permuted a part of terbium with the lanthanum in the example 2.

[Drawing 4] It is drawing showing the decay curve of luminescence of a single crystal which permuted a part of terbium with the cerium in the example 3.

[Translation done.]*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

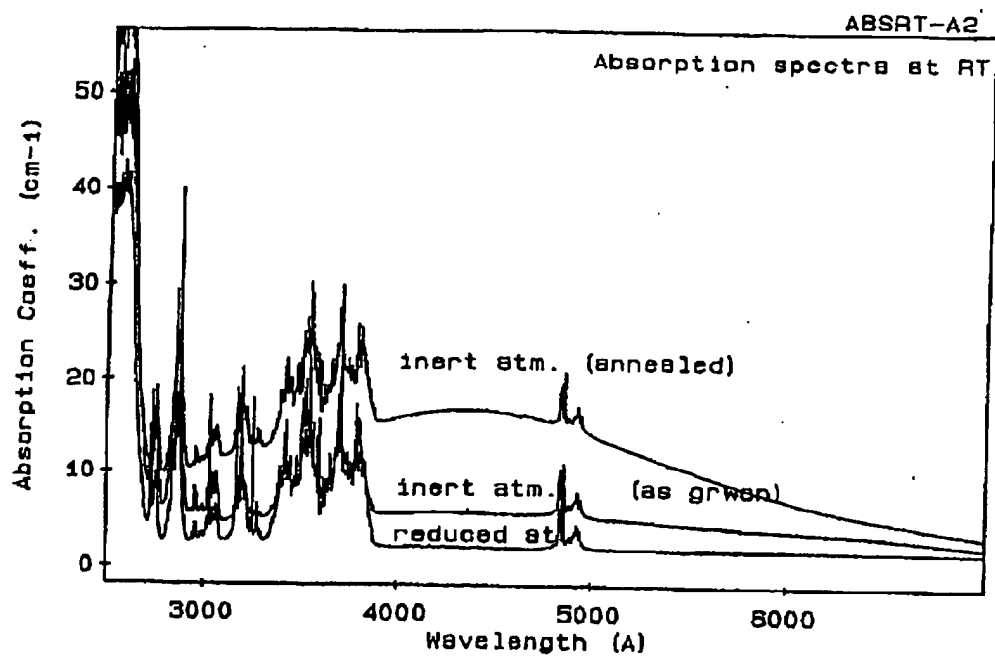
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

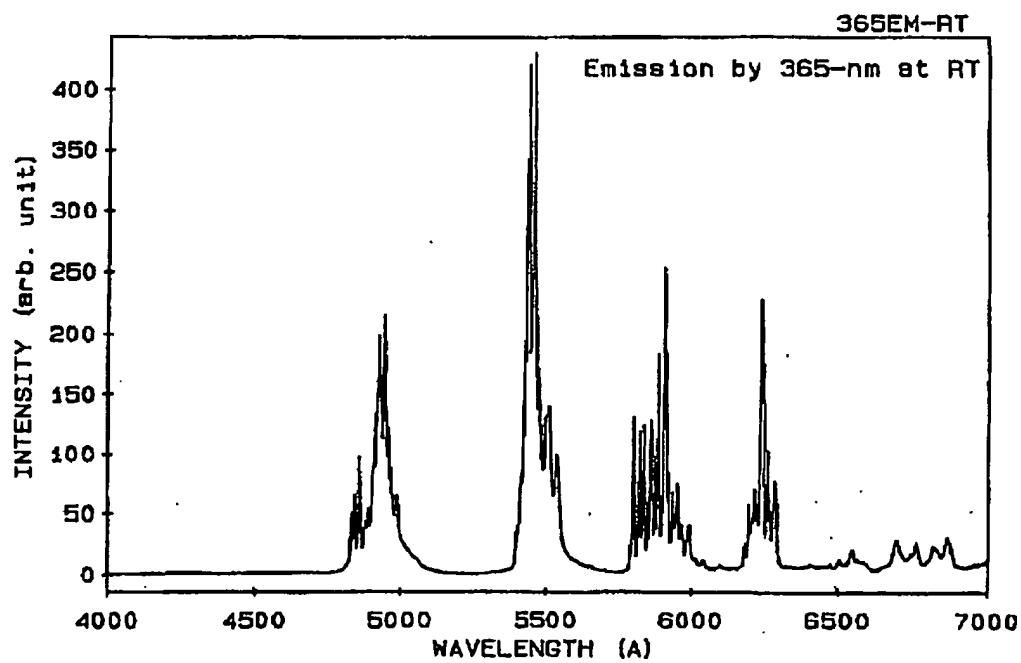
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

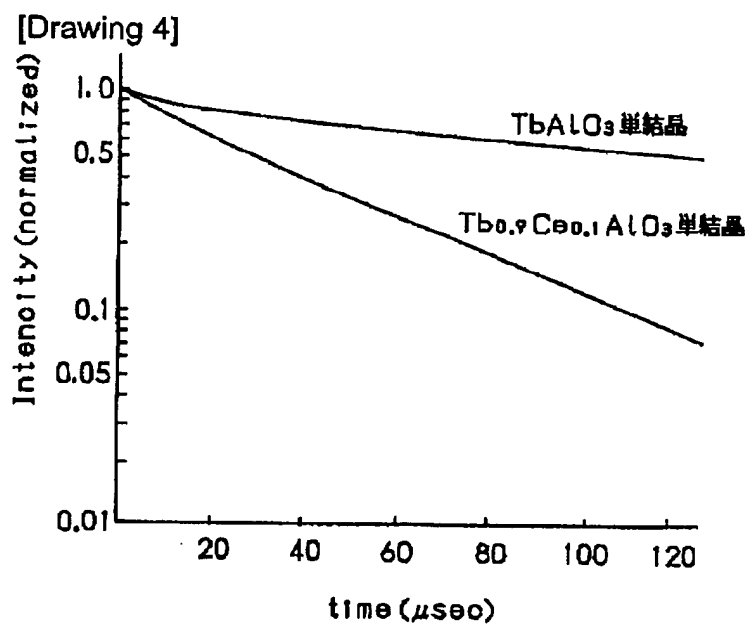
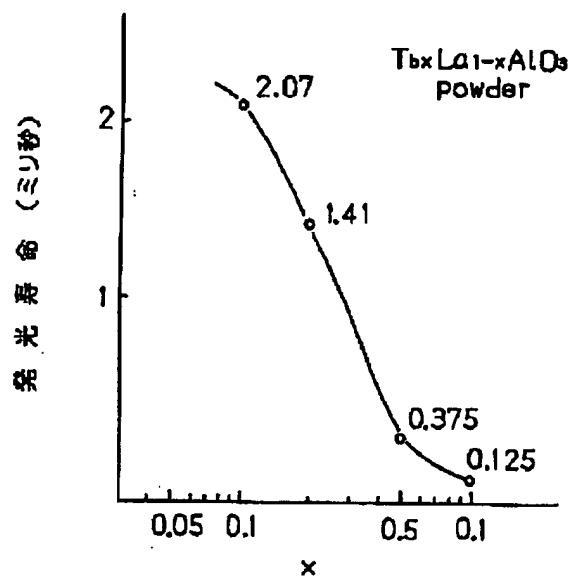
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-10694

(43)公開日 平成7年(1995)1月13日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/24		8218-4G		
11/00	C			
13/00				
27/00				
27/02				

審査請求 有 請求項の数 8 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-177458	(71)出願人	591030983 科学技術庁無機材質研究所長 茨城県つくば市並木1丁目1番地
(22)出願日	平成5年(1993)6月24日	(72)発明者	宮沢 靖人 茨城県つくば市並木3目661
		(72)発明者	関田 正實 茨城県つくば市吾妻1丁目406-402
		(72)発明者	森田 章二 神奈川県横浜市長谷区幸浦1丁目8番1号
		(72)発明者	関和 秀幸 茨城県高萩市高戸町荒崎433-1

(54)【発明の名称】 テルビウムアルミネート並びにその製法

(57)【要約】

【目的】 テルビウムを母体構成元素として含有する材料で、より高効率な室温においても強い発光を示す新規な発光材料の製造技術を提供する。

【構成】 この発光材料は、少なくとも、テルビウム、アルミニウム及び酸素を含み、一般式

【化1】



(但し、 $-0.5 \leq x \leq 0.5$)で表わされるテルビウムアルミネートの単結晶及び多結晶の製造法において、育成雰囲気として、還元性ガス雰囲気若しくは中性ガス雰囲気をを用いて育成することにより、製造される。テルビウムサイトをIIIB族元素で一部置換し、或いはアルミニウムサイトをIIIB族元素で一部置換し得る。4価のテルビウムの混入が阻止されるので、無色透明で且つ黄緑色或いは緑色の発光を呈し、しかも割れのない高品質の単結晶及び多結晶である。

(2)

特開平7-10694

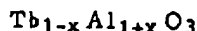
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、テルビウム、アルミニウム及び酸素を含み、一般式

【化1】



(但し、 $-0.5 \leq x \leq 0.5$)で表わされるテルビウムアルミネートの単結晶及び多結晶の製造法において、育成雰囲気として、還元性ガス雰囲気若しくは中性ガス雰囲気をを用いて育成することとを特徴とするテルビウムアルミネートの単結晶及び多結晶の製造法。

【請求項2】 グラファイト等の還元性を有する材質の坩堝を用いる請求項1に記載の方法。

【請求項3】 テルビウムサイトをIIa属元素で一部置換したものである請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】 アルミニウムサイトをIIb属元素で一部置換したものである請求項1、2又は3に記載の方法。

【請求項5】 少なくとも、テルビウム、アルミニウム及び酸素を含み、一般式

【化2】



(但し、 $-0.5 \leq x \leq 0.5$)で表わされる組成を有し、可視波長域において、室温においても緑色或いは黄緑色の発光を呈するものであることを特徴とするテルビウムアルミネートの単結晶及び多結晶。

【請求項6】 少なくとも、テルビウム、アルミニウム及び酸素を含み、一般式

【化3】



(但し、 $-0.5 \leq x \leq 0.5$)で表わされる組成を有し、可視波長域において、テルビウムの $^3\text{F}_4$ 多重項から $^5\text{D}_4$ 多重項への吸収以外に吸収を持たないものであることを特徴とするテルビウムアルミネートの単結晶及び多結晶。

【請求項7】 テルビウムサイトをIIa属元素で一部置換したものである請求項6に記載のテルビウムアルミネートの単結晶及び多結晶。

【請求項8】 アルミニウムサイトをIIb属元素で一部置換したものである請求項6又は7に記載のテルビウムアルミネートの単結晶及び多結晶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、テルビウムアルミネートの単結晶及び多結晶の製造技術に関し、レーザー材料、蛍光体などの発光材料として利用される。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、発光材料は、主として光学的に不活性な母体に、光学活性元素を微量添加することにより実現されてきた。光学活性元素を母体構成元素として含有する発光材料としては、1970年代に発明されたペンタフォスフェイト

(例えば、 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$)が公知である。しかし、この物質群は、燐酸の重合により製造されるため、合成炉を著しく損傷することなど多くの欠点を有している。

【0003】 一方、弗化鉛を主とするフラックス法により、 $\text{Tb}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ や $\text{TbAl}_3\text{B}_4\text{O}_{13}$ などがテルビウムを構成元素とする化合物として報告されているが、いずれも褐色又は黒色を呈し、その発光も液体窒素温度(絶対温度77度)で完全に消滅してしまうことが知られ、ましてや室温で発光したとの報告は存在していない。

10 【0004】 これは、フラックス法ではテルビウムイオンの価数制御が困難であることに起因する。すなわち、テルビウムは、工業的には Tb_2O_3 の形で供給されるため、合成のための出発物質としては3価と4価のテルビウムを1:1に含有している。したがって、フラックス法では、発光のエネルギーを吸収してしまうと考えられる4価のテルビウムを取り除くこと、或いは還元して3価にすることが不可能であった。

20 【0005】 本発明は、上述の従来技術の問題点を解決して、テルビウムを母体構成元素として含有する材料で、より高効率な室温においても強い発光を示す新規な発光材料の製造技術を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上述の目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、レーザー材料、蛍光体などの発光材料として、 TbAlO_3 が良好な特性を持つことを見出した。その製法としては、単結晶育成及び多結晶合成の条件として、還元性雰囲気であることが決定的に重要であることを究明した。すなわち、還元性雰囲気とすることにより、4価のテルビウムの混入が阻止されて、無色透明で且つ黄緑色或いは緑色の発光が観測されること、また還元性雰囲気は単結晶育成時の歪による結晶の割れを防ぐ効果のあることを見出した。

【0007】

【作用】 以下に本発明について更に詳細に説明する。

【0008】 前述の如く、本発明に係る材料は、少なくとも、テルビウム、アルミニウム及び酸素を含み、一般式

【化4】



40 (但し、 $-0.5 \leq x \leq 0.5$)を有する組成の単結晶及び多結晶からなるものである。 x 値をこの範囲で変えることにより格子定数を制御できるため、発光の色相を制御できる。一方、この範囲を超えると結晶内に他の相が析出するため好ましくない。

【0009】 上記一般式において、テルビウムサイトをIIa属元素で一部置換し、或いはアルミニウムサイトをIIb属元素で一部置換することができる。

50 【0010】 以下、 TbAlO_3 の組成($x=0$)を例にとりて説明する。例えば、Tbの一部をIIa属元素のLaで置き換えると発光寿命を制御できる。一般に、発光材料

(3)

特開平7-10694

3

では添加する光学活性イオンの濃度を増加すると、発光強度が添加量に比例しなくなり、ついには発光しなくなると共に、発光寿命が短くなることが知られている(濃度消光)。但し、置換の意味については、従来の蛍光体の場合と化学式では類似したものとなるが、その持つ意味は全く異なることを強調する。

【0011】すなわち、イットリウムで置換する場合を例にとると、化学式は

【化5】



と表わされるが、従来技術では、光学的に不活性な化合物 YAlO_3 に光学活性な元素としてTbを添加することにあるのに対し、本発明では、光学活性な化合物 TbAlO_3 の発光寿命を長くさせるために、イットリウム、ランタン、ガドリニウム等のIIIa元素を添加するのであり、その作用と意味は従来技術と根本的に異なる。3価のテルビウムはそのエネルギー準位構成がネオジミウムに類似し、且つ発光波長は可視波長域(約530~550nm)にあるため、可視固体四準位レーザーを形成することが可能である。ネオジミウムに比べて400nm以下の波長域に多くの吸収が存在するため、キセノンランプなどの励起エネルギーの吸収にも有利であると同時に、基底状態からの吸収は488nmのアルゴンイオンレーザーの発振線によく一致するため連続発振にも有利な条件を有する。

【0012】一方、蛍光体材料としては、一般に希土類イオンは部分許容遷移であるため発光寿命が長い傾向を有するが、とりわけてテルビウムは数%の添加の蛍光材料で約2~5ミリ秒程度と長い。しかしながら、後述の実施例で示すように、テルビウムをセリウムで10%置換すると発光寿命が著しく短縮し、且つその発光強度には著しい低下がみられない効果がある。

【0013】以上のように、本発明に係るテルビウムアルミネートは、レーザー材料、蛍光体などの発光材料として極めて優れた特性を有する物質である。

【0014】このテルビウムアルミネートの単結晶及び多結晶は、フラックス法以外の方法、例えば、チョクラスキー法等々の良く知られた単結晶及び多結晶育成法において、雰囲気として、還元性ガス雰囲気、若しくは中性ガス雰囲気を用いて育成することにより製造される。

【0015】還元性ガス雰囲気として、水素又は一酸化炭素、或いは窒素、アルゴンなどの中性ガスに水素又は一酸化炭素を混入した混合ガスなどが挙げられる。また、中性ガス雰囲気としては、窒素、アルゴンなどの不活性ガスが挙げられる。還元性ガス雰囲気の方が好ましい。中性ガスに或る程度還元性を持たせた雰囲気も可能である。

【0016】なお、坩堝も、グラファイト等の還元性を有する材質のものを用いることが望ましい。

4

【0017】以下に本発明の実施例を示す。

【0018】

【実施例1】

【0019】チョクラスキー法により TbAlO_3 単結晶を育成した。引き上げ温度は1900℃程度である。

【0020】図1に種々の引き上げ雰囲気の効果を受吸スペクトルで示す。

【0021】図1中、inert atm. (as grown)と示したスペクトルは、不活性雰囲気で引き上げた結晶の吸収スペクトルであり、inert atm. (annealed)はその結晶を大気中でアニールしたものの吸収スペクトルであり、reduced atmは還元性雰囲気(20%水素と80%窒素の混合ガス気流中)で引き上げた結晶の吸収スペクトルである。

【0022】引き上げ温度は1900℃程度あるため、不活性ガス雰囲気中でもある程度還元性を有するが十分ではない。したがって、450nm付近に広い吸収がみられ、この吸収はアニールすることにより(inert atm. (annealed)スペクトル)、強いバンド吸収となって現われている。このピークは4価のテルビウムによるものと考えられる。

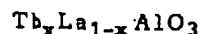
【0023】一方、reduced atmのスペクトルでは、480nm付近にテルビウムの 7F_6 多重項から 5D_4 多重項への吸収以外に吸収を持たないことがわかる。したがって、非常に透明度がよく、事実上無色透明の結晶となっている。図2にこのreduced atm結晶の発光スペクトルを示す。

【0024】

【実施例2】

【0025】チョクラスキー法により

【化6】



多結晶を育成した。図3にその焼結体の発光寿命の変化を示す。図より、前述の濃度消光現象がみられ、 $x=0.1$ では発光寿命が2.07ミリ秒であるのに対し、 $x=1.0$ では125マイクロ秒と短くなっている。しかし、Laで稀めるに従い発光強度も一般に弱くなるので、使用する用途に応じて選択することが可能である。

【0026】

【実施例3】

【0027】実施例1において、テルビウムのうち10%をセリウムで置換した単結晶を育成した。図4にその発光の減衰曲線を示す。テルビウムイオン間で何らかのエネルギー移動現象が起こっているため単純な指数関数的減衰ではなくなっているが、初期強度の $1/e$ の強度になる時間を発光寿命とすると、 TbAlO_3 単結晶では180マイクロ秒であるのに対して、10%セリウム置換の単結晶では45マイクロ秒であり、高速でスキャンするカソード線蛍光体としてはこのセリウム置換が有効であることがわかる。

(4)

特開平7-10694

5

6

【0028】

【実施例4】

【0029】本例は浮遊帯域溶融法(F2法)による単結晶育成例である。育成に用いた装置は、内面に金メッキを施した反射鏡を有する赤外線イメージ炉である。光源には最大出力5kWのハロゲンランプを用いた。

【0030】原料棒は以下の要領で調整した。出発原料として酸化テルビウム Tb_2O_3 (純度5N)と酸化アルミニウム(純度5N)を用いた。予め灼熱減量を測定した後、両粉末を原子比で $Tb:Al=1:1$ になるように秤量し、エタノールを加えてボールミル法により24時間混合した。次にエタノールを分離して乾燥させた混合粉末約10gを棒状に成型した後、4000kg/cm²の圧力で冷間静水圧プレスした。プレス後の形状は直径約6mm、長さ約60mmであった。続いてこの成型体をグラファイト製の容器に入れ、電気炉内で焼成した。焼成条件は、雰囲気 $N_2+2\%H_2$ 、保持温度1600℃、保持時間20時間、昇降温速度毎時約150℃とした。焼成前の成型体は淡い茶色であったが、焼成後は白色に変化した。焼成後の形状は、直径約5mm、長さ約50mmであった。

【0031】次に、赤外線イメージ炉を用いた結晶育成は以下の要領で行った。上主軸に焼成した減量棒を取り付けた。下主軸には予めc軸方向に切り出した $TbAlO_3$ の種結晶(3mm×3mm×15mm)を取付け、減量棒と種結晶が偏心しないように調整した。上主軸及び下主軸の周囲には石英管を配置し、雰囲気が制御できる構造となっている。本実施例では雰囲気ガスとして $N_2+2\%H_2$ を毎分2リットルの流量で流した。

【0032】次に原料棒を毎分10回転で回転させながら、その先端をハロゲンランプの焦点に調整した後、ハロゲンランプを点灯し、徐々にその出力を上昇させた。出力約3.8kWで原料棒の先端が熔融した。続いて、種結晶を毎分10回転で原料棒とは逆向きに回転させながら徐々に上昇させ融帯と接合した。この状態で15分間保持し、融帯が安定であることを確認した後、原料棒及び種結晶を毎時2mmの速さで降下させ、結晶を育成した。育成中、融帯の長さが一定になるようにハロゲンランプの出力を調整した。約20時間育成した後、ハロゲンランプの出力を徐々に低下させながら、原料棒を上方

に移動させ、融帯と育成した結晶を切り離した。その後、約5時間かけてハロゲンランプの出力を零まで低下させ、結晶を徐冷した。得られた結晶は無色透明であり、形状は直径約4mm、長さ約40mmであった。また、気泡やクラックは認められなかった。

【0033】

【実施例5】

【0034】本例は垂直ブリッジマン法による単結晶育成の例である。結晶育成にはグラファイト製の容器を用いた。容器の形状は、内径45mm、円筒部の長さ50mmで、底は開き角45°のテーパになっており、その先端は5mm×5mm×10mmの種結晶が設置できる構造となっている。

【0035】この容器に、予めc軸に切り出した種結晶を設置した後、実施例4と同様な方法で混合した粉末約450gを容器に充填した。続いて、粉末を充填したグラファイト容器を、メッシュ状のタングステンを発熱体とする電気炉に設置した。炉内を一旦 10^{-1} Torrまで真空排気した後、雰囲気ガスとして $Ar+3\%H_2$ を導入した。続いて発熱体に通電して加熱し、温度勾配を調整した後、粉末を熔融した。次に種結晶側から徐冷し、結晶を育成した。1週間かけて室温まで徐冷し、結晶を取り出した。得られた結晶は無色透明であり、気泡やクラックは認められなかった。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、4価のテルビウムの混入が阻止されるので、無色透明で且つ黄緑色或いは緑色の発光を呈し、割れのない高品質の単結晶及び多結晶からなる発光材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1において種々の雰囲気を得られた $TbAlO_3$ 単結晶の吸収スペクトルを示す図である。

【図2】実施例1において還元性雰囲気を得られた $TbAlO_3$ 単結晶の発光スペクトルを示す図である。

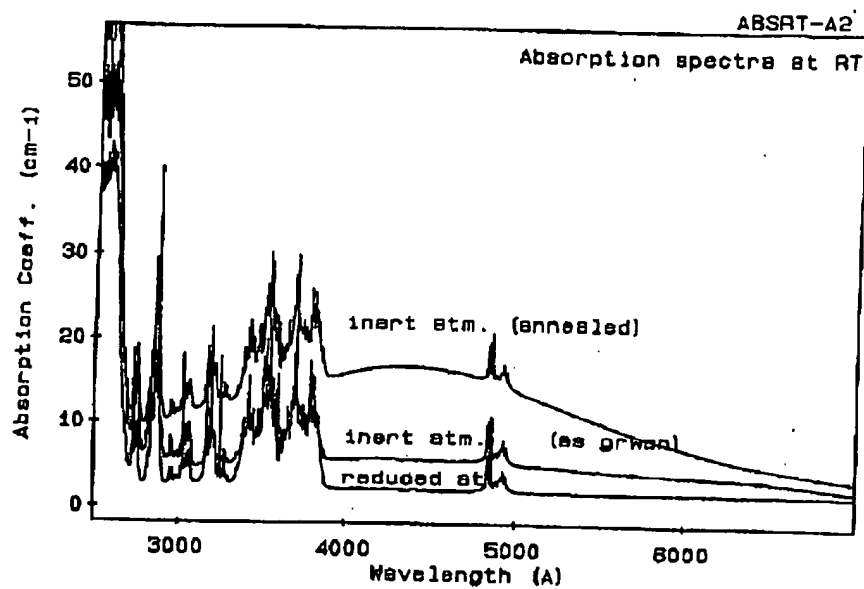
【図3】実施例2においてテルビウムの一部をランタンで置換した多結晶の焼結体の発光寿命の変化を示す図である。

【図4】実施例3においてテルビウムの一部をセリウムで置換した単結晶の発光の減衰曲線を示す図である。

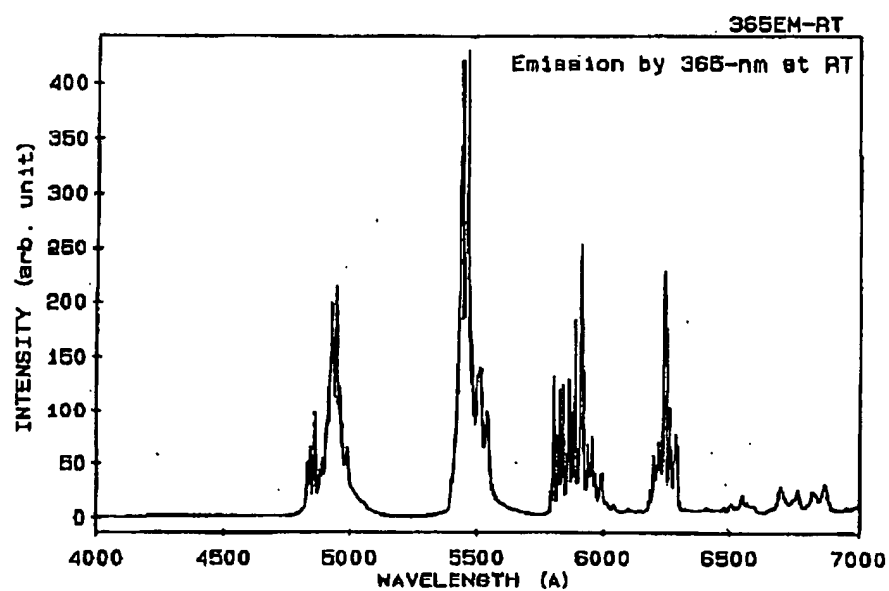
(5)

特開平7-10694

【図1】



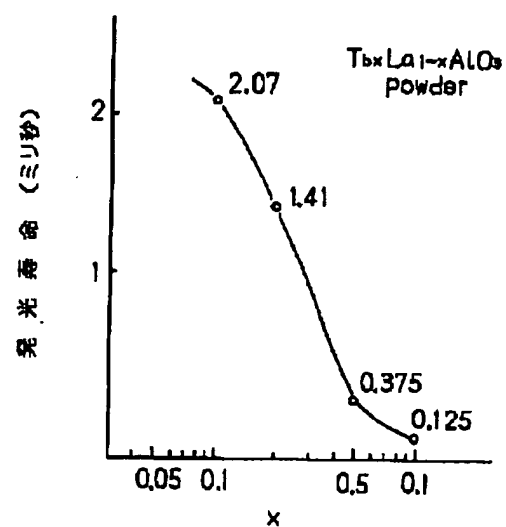
【図2】



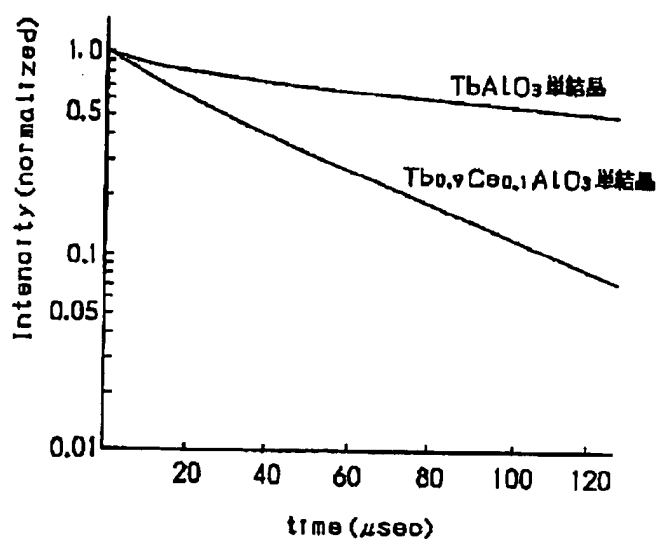
(6)

特開平7-10694

【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁴

// C 0 9 K 11/80

H 0 1 S 3/16

識別記号

CPM

庁内整理番号

9159-4H

8934-4M

F I

技術表示箇所